

PII

VACUUM THERMAL INSULATION MATERIAL

Publication number: JP11257574

Publication date: 1999-09-21

Inventor: KURODA TOSHIYA; SAKATANI TAIICHI

Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:

- international: **B32B3/26; B32B9/00; F16L59/06; B32B3/26; B32B9/00; F16L59/06; (IPC1-7): F16L59/06; B32B3/26; B32B9/00**

- European:

Application number: JP19980058668 19980310

Priority number(s): JP19980058668 19980310

Report a data error here

Abstract of **JP11257574**

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain excellent thermal insulation property for a long time by vacuum-exhausting a hollow part containing a core material which is covered with a resin layered product having a thin film layer made of a specific element belonging to 2A group, 3A group, 3B group, 4A group, 4B group, 6A group, and 8 group and a gas barrier resin composition layer. **SOLUTION:** A thin film layer composed of a compound containing at least one kind of element whose atomic number is 12 or more and which belongs to 2A group, 3A group, 3B group, 4A group, 4B group, 6A group, and 8 group on the periodic table or elements is formed. A hollow part containing a core material which is covered with a resin layered product having this thin film layer and at least one layer of gas barrier resin composition layer composed of this thin film layer, resin and inorganic layer compound is vacuum-exhausted to manufacture the required vacuum thermal insulation material. As an element used in this thin film layer, a layer composed of silicon is more preferable, and the gas barrier resin composition layer is formed in such a way that its oxygen permeability at a temperature of 23 deg.C and relative humidity of 50% is 0.1 cc/m<2> .day.atm or less.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-257574

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

F 1 6 L 59/06

F 1 6 L 59/06

B 3 2 B 3/26

B 3 2 B 3/26

A

9/00

9/00

A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-58668

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月10日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 黒田 俊也

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住化ブ
ラステック株式会社内

(72) 発明者 阪谷 泰一

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住化ブ
ラステック株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 真空断熱材

(57) 【要約】

【課題】長期にわたり断熱性を維持する真空断熱材を提供すること。

【解決手段】2族、3族、4族、5族、6族および8族の少なくとも1種の元素を含有する薄膜層と、樹脂と無機層状化合物とからなるガスバリア性樹脂組成物層とをそれぞれ少なくとも1層有する樹脂積層体で覆われたコア材含有中空部を真空排気してなる真空断熱材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】原子番号が12以上であってかつ周期律表の2A族、3A族、3B族、4A族、4B族、6A族および8族に属する少なくとも1種の元素または該元素を含有する化合物からなる薄膜層と、樹脂および無機層状化合物とからなるガスバリア性樹脂組成物層とをそれぞれ少なくとも1層有する樹脂積層体で覆われたコア材含有中空部を真空排気してなる真空断熱材。

【請求項2】化合物が酸化物である請求項1に記載の真空断熱材。

【請求項3】元素が3B族または4B族に属する請求項1または2に記載の真空断熱材。

【請求項4】元素がアルミニウムまたは珪素である請求項3に記載の真空断熱材。

【請求項5】薄膜層が蒸着により得られたものであることを特徴とする請求項1に記載の真空断熱材。

【請求項6】ガスバリア性樹脂組成物層の23℃、50％RHにおける酸素透過度が0.1cc/m² day atm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の真空断熱材。

【請求項7】無機層状化合物がアスペクト比50～5000である請求項1～6に記載の真空断熱材。

【請求項8】無機層状化合物のアスペクト比が200～3000である請求項1～6に記載の真空断熱材。

【請求項9】冷蔵または冷凍用途に用いる請求項1から8のいずれか1項に記載の真空断熱材。

【請求項10】建材用途に用いる請求項1から8のいずれか1項に記載の真空断熱材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は真空断熱材に関する。

【0002】

【従来の技術】ガスバリア性材料で形成された容器または外包材等で密閉された構造体の内部を真空排気し断熱効果を高める方法は従来より知られており、さらに断熱効果を高めるために、該構造体の内部にコア材を充填し真空排気した真空断熱材も知られている。このような真空断熱材においては、内部を高真空度に保持することにより気体伝熱を小さくして断熱性を向上させているため、その断熱性を長期にわたって維持するためには、例えば上記構造体には極めて優れたガスバリア性能を有する材質を使用する必要がある。

【0003】かかる材質としては、成形性の観点から樹脂、特に熱可塑性樹脂の使用が好ましいが、ガスバリア性に優れた樹脂の代表例であるPVC（ポリビニルクロライド）またはEVOH（エチレン-酢酸ビニル共重合体の酸化物）等でもそのガスバリア性は真空断熱材としては不十分であり、得られる構造体の断熱性を長期にわたって維持することは困難であった。そこで樹脂

のガスバリア性を改良する目的で、例えば特開昭63-279083号公報、特開昭63-233284号公報には、アルミニウム箔を熱可塑性樹脂フィルムに積層した金属積層体が記載されている。

【0004】しかしながら、上記金属積層体からなる真空断熱材は、長期にわたって高真空度を維持することはできるが、アルミニウム等の金属は熱伝導率が高いため（例えばアルミニウムの熱伝導率は約200W/m Kであるのに対し、ポリプロピレン樹脂は約0.23W/m K、空気で約0.02W/m K）、熱が金属部分を伝って移動する所謂ヒートブリッジが発生し、初期の断熱性能は大幅に低下する。

【0005】ヒートブリッジを抑制する目的で、金属層の厚みを薄くすることも考えられているが、一般に金属を熱可塑性樹脂層に積層する場合、アルミニウム等の金属を高温で一旦気化させ樹脂層の表面に蒸着させたり、圧延等により金属箔を別途作成した後、樹脂層に積層したりするため、これらの方法では金属層の厚みを薄くすると多くのピンホールが生じ、金属層を設けたにもかかわらずガスバリア性が低下し、長期にわたる断熱性能が低下する結果となった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、樹脂と無機層状化合物とからなる樹脂組成物層が高いガスバリア性を有することを見出し、かつ当該ガスバリア層と、金属またはその化合物からなる薄膜層と併用することにより、優れた断熱性かつ長期にわたって断熱性が維持される真空断熱材が得られることを見出し、本発明に至った。

【0007】すなわち本発明は、原子番号が12以上であってかつ周期律表の2A族、3A族、3B族、4A族、4B族、6A族および8族に属する少なくとも1種の元素または該元素を含有する化合物からなる薄膜層と、樹脂および無機層状化合物とからなるガスバリア性樹脂組成物層とをそれぞれ少なくとも1層有する樹脂積層体で覆われたコア材含有中空部を真空排気してなる真空断熱材を提供するものである。以下本発明を詳細に説明する。

【発明の実施の形態】

【0008】本発明の薄膜層は原子番号が12以上であってかつ周期律表の2A族、3A族、3B族、4A族、4B族、6A族および8族に属する少なくとも1種の元素または該元素を含有する化合物からなる層であり、たとえば金属薄膜層や酸化物、ハロゲン化物等の化合物からなる層であって、なかでも元素または酸化物からなる層が好ましい。かかる元素のなかでも、入手のしやすさ等の観点から、3B族および4B族の元素が好ましく、アルミニウム、珪素またはこれらの酸化物からなる層がより好ましい。

【0009】薄膜層の厚みは得られる真空断熱材の断熱

性とガスバリア性を損なわない範囲であれば特に制限はなく、またその形成方法も特に限定はないが、断熱性の観点から、より薄い膜が得られる例えば蒸着等により後述する基材層等に形成することが好ましく、後述するような蒸着フィルムを用いてもよい。

【0010】本発明で用いられる無機層状化合物とは、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を有している無機化合物をいう。層状構造とは、原子が共有結合等によって強く結合して密に配列した面が、ファンデルワールス力等の弱い結合力によってほぼ平行に積み重なった構造をいう。無機層状化合物としては、得られるフィルム積層体のガスバリア性、経済性および入手のしやすさの観点から、後述する方法により測定したアスペクト比が50以上5000以下が好ましく、100以上がより好ましく、200以上3000以下が特に好ましい。また、後述する樹脂積層体の成形性の点からは、後述する方法により測定した粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

【0011】かかる無機層状化合物の具体例としては、グラファイト、リン酸塩系誘導体型化合物（リン酸ジルコニウム系化合物）、カルコゲン化物〔IV族（Ti、Zr、Hf）、V族（V、Nb、Ta）およびVI族（Mo、W）のジカルコゲン化物であり、式 MX_2 で表わされる。ここで、Xはカルコゲン（S、Se、Te）を示す。〕、粘土系鉱物などをあげることができる。

【0012】本発明で用いられる無機層状化合物のアスペクト比（Z）とは、 $Z=L/a$ の関係から求められる比である。ここに、Lは、分散液中、上記した回折／散乱法による粒径測定法により求めた無機層状化合物の粒径（体積基準のメジアン径）であり、aは、無機層状化合物の単位厚みである。この「単位厚みa」は、後述する粉末X線回折法等によって、無機層状化合物単独の測定に基づいて決められる値である。より具体的には、横軸に 2θ 、縦軸にX線回折ピークの強度を取った図1のグラフに模式的に示すように、観測される回折ピークのうち最も低角側のピークに対応する角度 θ から、Braggの式（ $n\lambda=2D\sin\theta$ 、 $n=1, 2, 3, \dots$ ）に基づいて求められる間隔を、「単位厚みa」とする（粉末X線回折法の詳細については、例えば、塩川二郎監修「機器分析の手引き（a）」69頁（1985年）化学同人社発行を参照することができる）。

【0013】分散液から溶媒を取り除いてなる樹脂組成物を粉末X線回折した際には、通常、該樹脂組成物における無機層状化合物の面間隔dを求めることが可能である。より具体的には、横軸に 2θ 、縦軸にX線回折ピークの強度を取った図2のグラフに模式的に示すように、上記した「単位厚みa」に対応する回折ピーク位置より、低角（間隔が大きい）側に観測される回折ピークのうち、最も低角側のピークに対応する間隔を「面間隔d」（ $a < d$ ）とする。図3のグラフに模式的に示すよ

うに、上記「面間隔d」に対応するピークがハロー（ないしバックグラウンド）と重なって検出することが困難な場合においては、 2θ dより低角側のベースラインを除いた部分の面積を、「面間隔d」に対応するピークとしている。ここに、「 θ d」は、「（単位長さa）+（樹脂1本鎖の幅）」に相当する回折角である（この面間隔dの決定法の詳細については、例えば、岩生周一ら編、「粘土の事典」、35頁以下および271頁以下、1985年、（株）朝倉書店を参照することができる）。

【0014】このように樹脂組成物の粉末X線回折において観測される回折ピーク（面間隔dに対応）の「積分強度」は、基準となる回折ピーク（「面間隔d」に対応）の積分強度に対する相対比で2以上（更には10以上）であることが好ましい。通常は、上記した面間隔dと「単位厚みa」との差、すなわち $k=(d-a)$ の値（「長さ」に換算した場合は、樹脂組成物を構成する樹脂1本鎖の幅に等しいかこれより大である（ $k=(d-a) \geq$ 樹脂1本鎖の幅）。このような「樹脂1本鎖の幅」は、シミュレーション計算等により求めることが可能であるが（例えば、「高分子化学序論」、103～110頁、1981年、化学同人を参照）、ポリビニルアルコールの場合には4～5オングストロームである（水分子では2～3オングストローム）。

【0015】樹脂組成物中の無機層状化合物の「真のアスペクト比」は直接測定がきわめて困難である。上記したアスペクト比 $Z=L/a$ は、必ずしも、樹脂組成物中の無機層状化合物の「真のアスペクト比」と等しいとは限らないが、下記の理由により、このアスペクト比Zをもって「真のアスペクト比」を近似することには妥当性がある。

【0016】樹脂組成物の粉末X線回折法により求められる面間隔dと、無機層状化合物単独の粉末X線回折測定により求められる「単位厚みa」との間に $a < d$ なる関係があり、且つ $(d-a)$ の値が該組成物中の樹脂1本鎖の幅以上である場合には、樹脂組成物中において、無機層状化合物の層間に樹脂が挿入されていることとなる。したがって、樹脂組成物中の無機層状化合物の厚みを上記「単位厚みa」で近似すること、すなわち樹脂組成物中の「真のアスペクト比」を、上記した無機層状化合物の分散液中での「アスペクト比Z」で近似することには、充分な妥当性がある。

【0017】上述したように、樹脂組成物中での真の粒径測定はきわめて困難であるが、樹脂中での無機層状化合物の粒径は、分散液中（樹脂／無機層状化合物／溶媒）の無機層状化合物の粒径とかなり近いと考えることができる。但し、回折／散乱法で求められる分散液中での粒径Lは、無機層状化合物の長径 L_{max} を越える可能性はかなり低いと考えられるため、真のアスペクト比（ L_{max}/a ）が、本発明で用いる「アスペクト比

Z」を下回る($L_{max}/a < Z$)可能性は、理論的にはかなり低い。上述した2つの点から、本発明で用いるアスペクト比の定義Zは、充分な妥当性を有するものと考えられる。本明細書において、「アスペクト比」または「粒径」とは、上記で定義した「アスペクト比Z」、または「回折/散乱法で求めた粒径L」を意味する。

【0018】上述したようなアスペクト比の観点から、無機層状化合物としては溶媒に膨潤またはへき開する無機層状化合物が好ましく用いられる。本発明に用いる無機層状化合物の溶媒への膨潤またはへき開の程度は、以下の膨潤およびへき開試験により評価することができる。該無機層状化合物の膨潤の程度は、下記膨潤性試験において約5以上（さらには約20以上）の程度であることが好ましい。一方、該無機層状化合物のへき開の程度は、下記へき開性試験において約5以上（さらには約20以上）の程度であることが好ましい。ただしこれらの測定においては、溶媒として、無機層状化合物の密度より小さい密度を有する溶媒を用いる。例えば、無機層状化合物が天然の膨潤性粘土鉱物である場合、該溶媒としては、水を用いることが好ましい。

【0019】〈膨潤性試験〉：無機層状化合物2gを溶媒100mL（例えば100mLのメスシリンダーを容器として用い）に加え攪拌し、23℃で1日程度静置後、無機層状化合物分散層と上澄みとの界面の目盛りから前者（無機層状化合物分散層）の体積を読む。この数値が大きいほど膨潤性が高いといえる。

【0020】〈へき開性試験〉：無機層状化合物30gを溶媒1500mLにゆっくり加え、分散機にて充分分散した後（23℃）、分散液100mLをとり1時間程度静置後、上記と同様に上澄みとの界面の目盛りから無機層状化合物分散層の体積を読む。この数値が大きいほどへき開性が高いといえる。

【0021】溶媒に膨潤またはへき開する無機層状化合物としては、溶媒に膨潤またはへき開性を有する粘土鉱物が好適に使用できる。粘土系鉱物は、一般に、シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした8面体層を有する2層構造よりなるタイプと、シリカの4面体層が、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした8面体層を両側から挟んだ3層構造よりなるタイプに分類される。

【0022】前者としてはカオリナイト族、アンチゴライト族等を挙げることができ、後者としては層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族等を挙げることができる。

【0023】具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テトラシリリクマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュラ

イト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石等をあげることができる。

【0024】無機層状化合物を膨潤させる溶媒は、例えば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン等が挙げられ、水やメタノール等のアルコール類がより好ましい。

【0025】本発明のガスバリア性樹脂組成物層に用いられる樹脂としては例えば、ポリビニルアルコール（PVA）および架橋されたポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）および架橋されたエチレン-ビニルアルコール共重合体等の変性エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、多糖類、ポリアクリル酸およびそのエステル類などが好ましい。

【0026】また、好ましい例としては、樹脂単位重量当りの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が20%～60%の割合を満足する高水素結合性樹脂があげられる。さらに好ましい例としては、高水素結合性樹脂の樹脂単位重量当りの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が30%～50%の割合を満足するものがあげられる。高水素結合性樹脂の水素結合性基としては水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基、などが挙げられ、イオン性基としてはカルボキシレート基、スルホン酸イオン基、燐酸イオン基、アンモニウム基、ホスホニウム基などが挙げられる。

【0027】高水素結合性樹脂の水素結合性基またはイオン性基のうち、さらに好ましいものとしては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸イオン基、アンモニウム基、などが挙げられる。

【0028】具体例としては、例えば、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール分率が41モル%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサン、セルロース、プルラン、キトサンなどのような多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリベンゼンスルホン酸、ポリベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、そのアンモニウム塩ポリビニルチオール、ポリグリセリン、などが挙げられる。

【0029】高水素結合性樹脂のさらに好ましいものとしては、ポリビニルアルコール、多糖類があげられる。ポリビニルアルコールとは、酢酸ビニル重合体の酢酸エステル部分を加水分解（けん化）して得られるものであり、正確にはビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体

となったものである。ここで、けん化の割合はモル百分率で70%以上が好ましく、特に85%以上のものがさらに好ましい。また、重合度は100以上5000以下が好ましい。

【0030】多糖類とは、種々の単糖類の縮重合によって生体で合成される生体高分子であり、ここではそれらをもとに化学修飾したものも含まれる。たとえば、セルロースおよびヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、アミロース、アミロペクチン、アルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサン、などが挙げられる。

【0031】本発明において、無機層状化合物と樹脂との組成比（重量比）は、断熱効果および成形性の観点から、（無機層状化合物／樹脂）が重量比で5/95～90/10の範囲が好ましく、5/95～50/50の範囲であることがより好ましい。

【0032】また得られる真空断熱材の長期にわたる断熱性の維持の観点から、ガスバリア性樹脂組成物層の23℃、50%RHにおける酸素透過度は0.2cc/m² day atm以下が好ましく、0.1cc/m² day atm以下がより好ましく、0.0001cc/m² day atm以下が特に好ましい。23℃の酸素透過度が小さすぎる場合、高温での酸素透過度を調べアレニウスプロットで23℃に外挿して求めてもよい。

【0033】上記した無機層状化合物と樹脂とからなる樹脂組成物層の製造方法は、特に限定されない。得られるガスバリア性樹脂組成物層中の無機層状化合物の分散性、および操作容易性の観点から、例えば、樹脂を溶解させた液と、無機層状化合物を予め膨潤またはへき開させた分散液とを混合後、溶媒を除く方法（方法1）、無機層状化合物を膨潤またはへき開させた分散液を樹脂に添加し、溶媒を除く方法（方法2）、樹脂を溶解させた液に無機層状化合物を加え膨潤またはへき開させた分散液とし溶媒を除く方法（方法3）、また樹脂と無機層状化合物を熱混練する方法（方法4）などの方法が例示できる。無機層状化合物の大きなアスペクト比が容易に得られる点からは、前3者が好ましく用いられる。また、前3者においては、高圧分散装置を用いて処理するほうが無機層状化合物の分散性の観点からより好ましい。

【0034】高圧分散装置としては、例えばMicrofluidics Corporation社製超高圧ホモナイザー（商品名マイクロフルイダイザー）あるいはナノマイザー社製ナノマイザーがあり、他にもマントンゴーリン型高圧分散装置、例えばイズミフードマシナリ製ホモゲナイザー等が挙げられる。

【0035】さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、上記樹脂組成物中には、架橋剤、紫外線吸収剤、着色剤、酸化防止剤等のさまざまな添加剤を混合してもよい。

【0036】本発明の真空断熱材は、上記薄膜層とガスバリア性樹脂組成物層とをそれぞれ少なくとも1層有する樹脂積層体で覆われたコア材含有中空部を有しており、該中空部内を真空排気することにより、断熱効果をより高めたものである。また、中空部は樹脂積層体でその全体が覆われていてもよいし、該積層体で覆われていない領域を有していてもよいが、中空部が該積層体で覆われていない領域を有している場合、該領域を他のガスバリア性の材質で覆うか、または該領域の面積が積層体が覆っている面積に対してガスバリア性の観点から無視できる程度であることが断熱性の持続の観点から好ましい。

【0037】用いられるコア材としては、断熱性を有する物であれば特に制限はないが、例えば、JIS R 2618により測定した時の熱伝導率が0.1W/m・K未満のものが好ましい。コア材の具体例としては、パーライト粉末、シリカ粉末、沈降シリカ粉末、ガラスウール、ロックウール、連通樹脂発泡体等が例示できる。100%連通ウレタン発泡体が軽量性の観点から好ましい。

【0038】また必要に応じて所謂ゲッター材と呼ばれる気体等に対して吸着性を有するものを併用してもよいし、ゲッター材をコア材として代用してもよい。

【0039】また本発明の真空断熱材の中空部内には、中空構造体を有していてもよい。中空構造体の形状は特に制限はなく、直方体、立方体、球等が挙げられるが、断熱性の観点から、該中空構造体を形成する壁の厚みは10mm以下が好ましく、5mm以下がより好ましく、1mm以下が特に好ましい。また、その構成材料は特に制限はないが、得られる真空断熱体の断熱性の観点から、樹脂製が好ましい。

【0040】かかる樹脂としては、例えば、低密度または高密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、アイオノマー樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6,6、メタキシレンジアミン-アジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミドなどのアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリルなどのスチレンおよびアクリロニトリル系樹脂、トリ酢酸セルロース、ジ酢酸セルロースなどの疎水化セルロース系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、テフロンなどのハロゲン含有樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルア

ルコール共重合体、セルロース誘導体などの水素結合性樹脂、液晶ポリエステル樹脂などの液晶性ポリマー、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂、アラミド樹脂等のエンジニアリングプラスチック系樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂などがあげられる。

【0041】さらに上記中空構造体は上述したようなコア材および／またはゲッター材をその内部に有しているもよい。

【0042】本発明における樹脂積層体としては、例えば、熱融着層、基材層、上記薄膜層およびガスバリア性樹脂組成物層からなる積層体が例示できるが、その層構成は特に制限はなく、また薄膜層とガスバリア性樹脂組成物層が直接積層されていてもよいし、両者の間に他の樹脂層が積層されていてもよい。熱融着層を有する積層体を用いる場合は、熱融着強度の観点から熱融着層を最内層（コア材側）とする方が好ましい。

【0043】上記樹脂積層体で覆われた中空部の真空排気の方法も特に制限はないが、例えば、樹脂積層体を熱融着等により袋状物とし、該袋状物内にコア材等を入れ、袋状物内を真空排気した後密閉する方法、中空構造体に真空吸引孔を設け、真空排気後、当該吸引孔を封止する方法等が例示できる。

【0044】本発明の樹脂積層体で覆われた中空部内の圧力は、通常1 Torr以下にである。断熱効果の観点から、0.1 Torr以下がより好ましく、0.01 Torr以下が特に好ましい。

【0045】上述したガスバリア性樹脂組成物層および薄膜層以外の、例えば基材層のような他の層として用いられる基材は特に限定されない。例えば樹脂であれば、ポリエチレン（低密度、高密度）、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルメタクリレート共重合体、アイオノマー樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロンー6、ナイロンー6,6、メタキシレンジアミンーアジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミドなどのアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート、などのアクリル系樹脂、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリルなどのスチレンおよびアクリロニトリル系樹脂、トリ酢酸セルロース、ジ酢酸セルロースなどの疎水化セルロース系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、テフロンなどのハロゲン含有樹脂、ポリビニルアルコール、エチ

レンービニルアルコール共重合体、セルロース誘導体などの水素結合性樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂、液晶ポリエステル樹脂などのエンジニアリングプラスチック系樹脂などがあげられる。それらのなかで、二軸延伸されたポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等、Kコートと呼ばれるポリ塩化ビニリデンをコートした二軸延伸されたポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等、およびアルミニウム蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルム等の各種蒸着フィルム、および液晶ポリエステル樹脂、アラミド樹脂などが好ましく使用される。その他、アルミ箔およびスチール箔等の金属薄膜または無機薄膜をさらに基材として用いてもよい。

【0046】また、積層体に熱融着層を設ける場合、該熱融着層に用いられる樹脂は、ヒートシール強度や樹脂臭などの脱着の問題から、ポリエチレン（低密度、高密度）、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンー4ーメチルー1ーペンテン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、アイオノマー樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド樹脂、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリル共重合体ポリメチルメタクリレート等のポリアクリレート等が挙げられる。

【0047】また、樹脂と無機層状化合物からなる樹脂組成物を基材層等の他の層に積層する方法としては、特に限定はされない。他の層がたとえばフィルムやシートの場合には、組成物の塗工液を基材表面に塗布、乾燥、熱処理を行うコーティング方法や、組成物フィルムを後からラミネートする方法などが好ましい。コーティング方法としては、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法、2本ロールビートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法、及びドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法などの方法が挙げられる。

【0048】熱融着層を積層する場合もその方法は特に限定はされないが、たとえば上記他の層またはガスバリア性樹脂組成物層の上にドライラミネートする方法、などが好ましい例として挙げられる。また、各層は、層間の密着強度の観点から、コロナ処理、オゾン処理、電子線処理やアンカーコート剤などの処理がされていてもよ

い。

【0049】また、本発明の真空断熱材には、必要に応じて内部の真空度を調べるための検知体を設けてもよい。

【0050】また、各層には本発明の効果を損なわない範囲で、紫外線吸収剤、架橋剤、着色剤、酸化防止剤等の通常、樹脂に配合される市販の種々添加剤等を配合してもよい。

【0051】本発明の真空断熱材は、断熱性能に優れ、冷蔵（10℃以下）庫または冷蔵室や冷凍（0℃以下）庫または冷凍室等の壁等の断熱材とする、冷蔵または冷凍用途に用いることができる。またさらに本発明の真空断熱材は天井、壁、床等の断熱材として用いる建材用途に用いることもできる。

【0052】

【発明の効果】本発明の真空断熱材は従来のものと比較して断熱性に優れ、かつ長期にわたり断熱性が維持されるものである。さらに本発明の真空断熱材は、保冷、保温等断熱を必要とする各種用途（例えば、冷蔵庫、冷凍庫、保冷車、車の天井部、バッテリー、冷凍または冷蔵船、保温コンテナ、冷凍または保冷用ショーケース、携帯用クーラー、料理用保温ケース、自動販売機、太陽熱温水器、床暖房、床下、壁または壁内、天井部、屋根裏部屋等の建材、熱水または冷却水の配管、低温流体を移送する導管その他プラント機器類、衣料、寝具等）の断熱材として好適に用いることができる。

【0053】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0054】各種物性の測定方法を以下に記す。

【熱伝導度測定】JIS A1412で測定を行った。

【0055】〔酸素透過度測定〕酸素透過度測定装置（OX-TRAN100、MOCON社製）にて23℃（50％RH）、55℃（50％RH以下）、80℃（50％RH以下）での条件で酸素透過度を測定した。なお、55℃および80℃での酸素透過度は、所定の温度に設定された恒温室内に測定サンプルを入れて測定した。

【0056】〔ヒートシール条件〕温度208℃、時間0.5秒、ヒートシール幅10mm（ヒートシーラー：FUJI IMPULSE T230：FUJI IMPULSE CO. LTD）で行った。

【0057】〔厚み測定〕0.5μm以上はデジタル厚み計により測定した。0.5μm未満は重量分析法（一定面積のフィルムの重量測定値をその面積で除し、さらに組成物比重で除した）、または、ガスバリア性樹脂組成物層と基材層との積層体の場合などは、元素分析法（積層体の特定無機元素分析値（組成物層由来）と無機層状化合物単独の特定元素分率の比から本発明の樹脂組成物層と基材の比を求める方法）によった。

【0058】〔粒径測定〕超微粒子粒度分析計（B1-

90、ブルックヘブン社製）、温度25℃、水溶媒の条件で測定した。動的光散乱法による光子相関法から求めた中心径を粒径Lとした。

【0059】〔アスペクト比計算〕X線回折装置（XD-5A、（株）島津製作所製）を用い、無機層状化合物単独と樹脂組成物の粉末法による回折測定を行った。これにより無機層状化合物の面間隔（単位厚み）aを求め、さらに樹脂組成物の回折測定から、無機層状化合物の面間隔が広がっている部分があることを確認した。上述の方法で求めた粒径Lをもちいて、アスペクト比Zは、 $Z=L/a$ の式により決定した。

【0060】〔塗工液1〕分散釜（商品名：デスパMH-L、浅田鉄工（株）製）に、イオン交換水（0.7μS/cm以下）を3551g入れ、さらにポリビニルアルコール（PVA117H；（株）クラレ製、ケン化度；99.6%、重合度1700）を200g入れ、低速攪拌下（1500rpm、周速度4.10m/min）で95℃に昇温し、1時間攪拌し、溶解させた。次に、攪拌したまま60℃に温度を下げた後、天然モンモリロナイト（クニピアG；クニミネ工業（株）製）を粉末のまま100g添加し、モンモリロナイトが液中にはば沈殿したことを確認後、高速攪拌（3100rpm、周速度8.47m/min）を90分行い、トータル固形分濃度8wt%の樹脂組成物混合液（A）を得た。混合液（A）をフィルム状にキャストして、X線解析を行い、ピークから底面間隔を求めると41.2オングストロームであり、十分にへき開されていた。動的光散乱法で求めた当該天然モンモリロナイト（クニピアF）の粒径は560nm、粉末X線回折から得られたa値は1.2156nmであり、アスペクト比（Z）は461であった。

【0061】さらに、シリコン系界面活性剤SH3746（東レ・ダウコーニング（株）製）を0.38g添加した液を塗工液1とした。

【0062】〔実施例1〕厚さ12μmのアルミナ蒸着2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（VM-PET、番手1170；東洋メタライジング（株）製）を基材層とし、蒸着面上にアンカコート剤（アドコートAD335/CAT10=15/1（重量比）；東洋モートン（株）製）をグラビア塗工（テストコーター；康井精機（株）製；マイクログラビア塗工法、塗工速度3m/分、乾燥温度80℃）した。当該アンカコート層の乾燥厚みは0.15μmであった。塗工液1をグラビア塗工方法（テストコーター；康井精機製（株）；マイクログラビア塗工法、塗工速度6m/分、乾燥温度100℃）により、アンカコート層の上に塗工した。塗工層の乾燥厚みは0.5μmであった。

【0063】そして、上記で得られた塗工フィルムの塗工層に、ウレタン系接着剤（ユーノフレックスJ3；三洋化成製）を用いて、表面コロナ処理したLLDPE（関フィル（株）製；KF101；厚み40μm）を塗工

層の上にドライラミネートし積層フィルムを得た。そして、当該積層フィルムのガスバリア性を測定した(表1)。

〔参考例1〕上記得られた積層フィルム2枚を用い、内層であるLLDPE層の3方を熱融着して250mm×250mmの袋状物を作製した。次いで、袋状物の中にコア材として120℃で1時間加熱処理を行った100%連通ウレタン発泡体(平均セル径75 μ m, クラボウ(株)製)を充填し、さらに袋内を真空シーラー(NPC(株)製)により内部圧力が0.01 Torrになるように袋状物の残りの1方を熱融着して真空断熱材を得る。得られる真空断熱材の熱伝導率は極めて低く、かつ経時後の断熱性の低下の極めて少ないものとなる。

【0064】〔実施例2〕厚さ12 μ mのアルミナ蒸着2軸延伸ナイロンフィルム(VM-ON; 東洋メタライジング(株)製)を基材層とし、蒸着面上にアンカコート剤(アドコートAD335/CAT10=15/1(重量比); 東洋モートン(株)製)をグラビア塗工(テストコーター; 康井精機(株)製; マイクログラビア塗工法、塗工速度3m/分、乾燥温度80℃)した。当該アンカコート層の乾燥厚みは0.15 μ mであった。塗工液1をグラビア塗工方法(テストコーター; 康井精機(株)製; マイクログラビア塗工法、塗工速度6m/分、乾燥温度100℃)により、アンカコート層の上に塗工した。塗工層の乾燥厚みは0.5 μ mであった。

【0065】そして、上記で得られた塗工フィルムの塗工層に、ウレタン系接着剤(ユーノフレックスJ3; 三洋化成製)を用いて、表面コロナ処理したLLDPE(関フィル(株)製; KF101; 厚み40 μ m)を塗工層の上にドライラミネートし積層フィルムを得た。そして、当該積層フィルムのガスバリア性を測定した(表1)。

〔参考例2〕上記得られた積層フィルム2枚を用い、内層であるLLDPE層の3方を熱融着して250mm×250mmの袋状物を作製した。次いで、袋状物の中にコア材として120℃で1時間加熱処理を行った100%連通ウレタン発泡体(平均セル径75 μ m, クラボウ(株)製)を充填し、さらに袋内を真空シーラー(NPC(株)製)により内部圧力が0.01 Torrになるように袋状物の残りの1方を熱融着して真空断熱材を得る。得られる真空断熱材の熱伝導率は極めて低く、かつ経時後の断熱性の低下の極めて少ないものとなる。

【0066】〔実施例3〕厚さ20 μ mのアルミナ蒸着2軸延伸ポリプロピレンフィルム(VM-OPP, 番手4000; 東洋メタライジング(株)製)を基材層とし、蒸着面上にアンカコート剤(アドコートAD335/CAT10=15/1(重量比); 東洋モートン(株)製)をグラビア塗工(テストコーター; 康井精機(株)製; マイクログラビア塗工法、塗工速度3m/分、乾燥温度80℃)した。当該アンカコート層の乾燥厚みは

0.15 μ mであった。塗工液1をグラビア塗工方法(テストコーター; 康井精機(株)製; マイクログラビア塗工法、塗工速度6m/分、乾燥温度100℃)により、アンカコート層の上に塗工した。塗工層の乾燥厚みは0.5 μ mであった。

【0067】そして、上記で得られた塗工フィルムの塗工層に、ウレタン系接着剤(ユーノフレックスJ3; 三洋化成製)を用いて、表面コロナ処理したLLDPE(関フィル(株)製; KF101; 厚み40 μ m)を塗工層の上にドライラミネートし積層フィルムを得た。そして、当該積層フィルムのガスバリア性を測定した(表1)。

〔参考例3〕上記得られた積層フィルム2枚を用い、内層であるLLDPE層の3方を熱融着して250mm×250mmの袋状物を作製した。次いで、袋状物の中にコア材として120℃で1時間加熱処理を行った100%連通ウレタン発泡体(平均セル径75 μ m, クラボウ(株)製)を充填し、さらに袋内を真空シーラー(NPC(株)製)により内部圧力が0.01 Torrになるように袋状物の残りの1方を熱融着して真空断熱材を得る。得られる真空断熱材の熱伝導率は極めて低く、かつ経時後の断熱性の低下の極めて少ないものとなる。

【0068】〔実施例4〕厚さ15 μ mのアルミナ蒸着エチレン-ビニルアルコールフィルム(VM-EVOH; 東洋メタライジング(株)製)を基材層とし、蒸着面上にアンカコート剤(アドコートAD335/CAT10=15/1(重量比); 東洋モートン(株)製)をグラビア塗工(テストコーター; 康井精機(株)製; マイクログラビア塗工法、塗工速度3m/分、乾燥温度80℃)した。当該アンカコート層の乾燥厚みは0.15 μ mであった。塗工液1をグラビア塗工方法(テストコーター; 康井精機(株)製; マイクログラビア塗工法、塗工速度6m/分、乾燥温度100℃)により、アンカコート層の上に塗工した。塗工層の乾燥厚みは0.5 μ mであった。

【0069】そして、上記で得られた塗工フィルムの塗工層に、ウレタン系接着剤(ユーノフレックスJ3; 三洋化成製)を用いて、表面コロナ処理したLLDPE(関フィル(株)製; KF101; 厚み40 μ m)を塗工層の上にドライラミネートし積層フィルムを得た。そして、当該積層フィルムのガスバリア性を測定した(表1)。

〔参考例4〕上記得られた積層フィルム2枚を用い、内層であるLLDPE層の3方を熱融着して250mm×250mmの袋状物を作製した。次いで、袋状物の中にコア材として120℃で1時間加熱処理を行った100%連通ウレタン発泡体(平均セル径75 μ m, クラボウ(株)製)を充填し、さらに袋内を真空シーラー(NPC(株)製)により内部圧力が0.01 Torrになるように袋状物の残りの1方を熱融着して真空断熱材を得る。得ら

れる真空断熱材の熱伝導率は極めて低く、かつ経時後の断熱性の低下の極めて少ないものとなる。

【実施例5】厚さ $12\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(OPET;東レ(株)製、ルミラーQ27)を基材層とし、コロナ処理面上にアンカーコート剤(アドコートAD335/CAT10=15/1(重量比);東洋モートン(株)製)をグラビア塗工(テストコーター;康井精機(株)製;マイクログラビア塗工法、塗工速度 $3\text{m}/\text{分}$ 、乾燥温度 80°C)した。当該アンカーコート層の乾燥厚みは $0.15\mu\text{m}$ であった。塗工液1をグラビア塗工方法(テストコーター;康井精機製(株);マイクログラビア塗工法、塗工速度 $6\text{m}/\text{分}$ 、乾燥温度 100°C)により、アンカーコート層の上に塗工した。塗工層の乾燥厚みは $0.5\mu\text{m}$ であった。

【0070】そして、上記で得られた塗工フィルムの塗工層に、ウレタン系接着剤(ユーノフレックスJ3;三洋化成製)を用いて、表面にアルミナ蒸着処理したLLDPE(東洋メタライジング(株)製;VM-LLDPE,番手5000;厚み $40\mu\text{m}$)を塗工層の上にドライラミネートし積層フィルムを得た。そして、当該積層フィルムのカスバリア性を測定した(表1)。

【参考例5】上記で得られた積層フィルム2枚を用い、内

層であるLLDPE層の3方を熱融着して $250\text{mm}\times 250\text{mm}$ の袋状物を作製した。次いで、袋状物の中にコア材として 120°C で1時間加熱処理を行った100%連通ウレタン発泡体(平均セル径 75μ ,クラボウ(株)製)を充填し、さらに袋内を真空シーラー(NPC(株)製)により内部圧力が 0.01Torr になるように袋状物の残りの1方を熱融着して真空断熱材を得る。得られる真空断熱材の熱伝導率は極めて低く、かつ経時後の断熱性の低下の極めて少ないものとなる。

【0071】【比較例1】ガスバリア層を、アルミ蒸着PETフィルム(VM-PET, E7075;東洋紡績(株)製)とし、蒸着面にウレタン系接着剤(ユーノフレックスJ3;三洋化成製)を用いて、表面コロナ処理したLLDPE(関フィル(株)製;KF101;厚み $40\mu\text{m}$)を内層としてドライラミネートし積層フィルムを得た。当該積層フィルムのカ素透過度を測定した。(表1)

【比較参考例2】さらに実施例1と同様の条件で真空断熱材が得られるが、経時により断熱性が著しく低下するものである。

【表1】

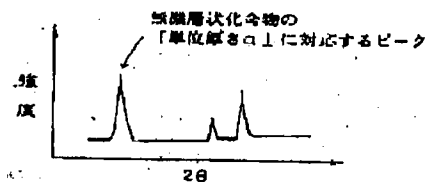
	酸素透過度 $\text{cc}/\text{atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$		
	23°C	55°C	80°C
実施例1	0.1以下	0.1以下	0.1以下
比較例1	1.0	12	35

【図面の簡単な説明】

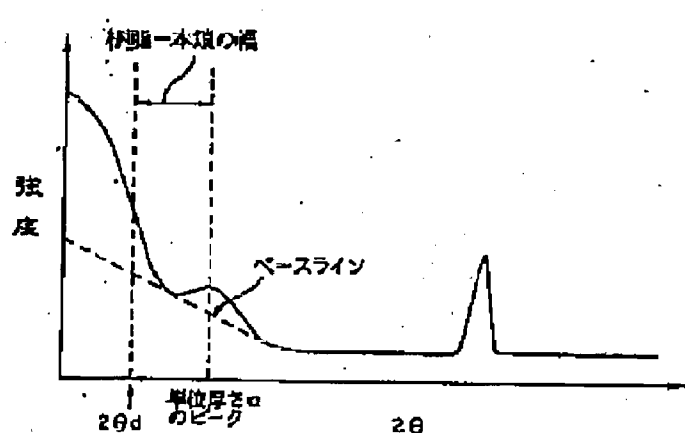
【図1】図1は、無機層状化合物のX線回折ピークと、該化合物の「単位厚さa」との関係を模式的に示すグラフである。

【図2】図2は、無機層状化合物を含む樹脂組成物のX線回折ピークと、該組成物の「面間隔d」との関係を模式的に示すグラフである。

【図1】



【図3】



【図2】

